

有机飞机除冰液作用下普通混凝土的抗冻性 微观机理分析*

马好霞^{1,2},余红发^{1†},李创³,曹文涛⁴

(1.南京航空航天大学 航空宇航学院,江苏 南京 210016;2.南京航空航天大学 金城学院,江苏 南京 211156;
3.北京古城房地产开发有限公司,北京 100124;4.江苏省交通科学研究所股份有限公司,江苏 南京 210017)

摘要:结合现有的冻融破坏理论,研究了以乙二醇为主要成份的飞机除冰液作用下普通混凝土冻融损伤失效规律与特点.采用X射线衍射仪、扫描电子显微镜和X射线能量色散谱仪,进行试件冻融后的物相组成、微观结构变化以及微区元素分析.实验结果表明:低质量分数乙二醇对混凝土抗冻剥蚀性比水严重,高质量分数乙二醇对混凝土的冻融破坏比水轻微.飞机除冰液质量分数越低,对混凝土的冻融破坏作用越严重;低质量分数乙二醇对普通混凝土的冻融破坏以表面剥落破坏为主,质量损失首先达到破坏标准.高质量分数乙二醇对普通混凝土的冻融破坏以相对动弹性模量首先达到破坏标准,主要表现为端部的严重冻疏.在乙二醇飞机除冰液冻融过程中普通混凝土内没有新物质生成,水化硅酸钙凝胶与氢氧化钙晶体未发生变化.普通混凝土在乙二醇飞机除冰液中的冻融破坏机理与水中一样,以结冰压破坏为主.

关键词:飞机除冰液;普通混凝土;冻融破坏;结冰压;微观分析

中图分类号:TU528

文献标志码:A

Microscopic Mechanism Analysis on Frost Resistance of Ordinary Concrete under Ethylene Glycol Type Aircraft De-icer

MA Haoxia^{1,2}, YU Hongfa^{1†}, LI Chuang³, CAO Wentao⁴

(1. School of Aeronautics and Astronautics, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;
2. School of Jin Cheng College, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211156, China;
3. Beijing Ancient City Real Estate Development Co, Ltd, Beijing 100124, China;
4. Jiangsu Transportation Research Institute Co, Ltd, Nanjing 210017, China)

Abstract: On the basis of freeze-thaw damage theories, the freeze-thaw damage pattern and feature of ordinary Portland concrete (OPC) were studied under the aircraft de-icer with ethylene glycol. The micro-phase compositions of specimens were analyzed by X-ray diffractometer, microstructure was observed by scanning electron microscopy and Micro area element was analyzed by energy dispersion X-ray. The main results were remarked as follows: The frost resistance of concrete under the action of lower concentration of EG was more serious than that of water, while the freezing and thawing damage in higher concentration of ethylene glycol was slightly lower than that of water. The lower concentration of aircraft deicing fluid

* 收稿日期:2016-09-07

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)资助项目(2015CB655100), The National Key Basic Research and Development Program(973 Program)(2015CB655100);国家自然科学基金资助项目(51178221, 21276264, 51308304), National Natural Science Foundation of China(51178221, 21276264, 51308304);高性能土木工程材料国家重点实验室重点基金项目(2015CEM001), The National Key Laboratory Project about High Performance Materials in Civil Engineering(2015CEM001)

作者简介:马好霞(1985-),女,山东潍坊人,南京航空航天大学博士研究生

† 通讯联系人, E-mail: yuhongfa@nuaa.edu.cn

results in more serious damage to the concrete. The freeze-thaw damage of OPC with low concentration of ethylene glycol was mainly the surface spalling failure, and the mass loss reached the standard of failure firstly. However, when immersed in high concentration of ethylene glycol, the freeze-thaw damage of OPC was that the relative dynamic elastic modulus first came up to the failure stand, which was mainly embodied in severe spalling at the ends. In a whole, the freezing and thawing damage was a physical damage mechanism. No new substances were formed during the freezing and thawing experiment in EG. The hydrated calcium silicate gel and crystal of calcium hydroxide were not changed in cement. The freezing thawing damage mechanism of OPC in EG solution was the same as that in water, which was mainly dominated by the freezing pressure.

Key words: aircraft deicer; ordinary concrete; freeze-thaw damage; icing pressure; microscopic analysis

在我国北方寒冷地区,飞机结冰会严重威胁到飞机的安全飞行.因此,为了防止飞机结冰,通常会采用有机飞机除冰液对飞机进行防冰和除冰.有机除冰液的主要类型有3种,其主要成份分别是:乙二醇(Ethylene glycol, EG)、丙二醇(Propylene glycol, PG)和尿素^[1].有机除冰液中乙二醇和丙二醇等除冰液伴随雨水进入河流,其分解需要消耗大量的氧气,会引起水域内水生物的死亡^[2-3];尿素分解会产生氨气,对环境影响较大.因此2012年美国环境保护署(EPA)严禁商业机场使用尿素进行除冰^[4];同时有机除冰液的使用也会影响机场道面混凝土的耐久性.据报道:由于喷洒有机除冰液,机场停机坪处的混凝土道面出现了表层剥落、开裂、骨料裸露等破坏现象^[5-6].直至20世纪中后期,各国学者在静水压理论^[7]、渗透压理论^[8]、临界水饱和度^[9]、结晶压^[10-12]以及Glue spalling理论^[13]等经典冻融理论的基础上,开展了少量的关于飞机除冰液对混凝土冻融方面的研究.在上世纪70年代,美国学者Van Dam^[14]开始关注乙二醇等飞机除冰液对混凝土的冻融破坏问题,认为:有机醇类飞机除冰液促进了水泥浆体的冻融损伤和化学-微生物破坏作用,加速了混凝土的劣化.1993年英国交通研究实验室^[15]发表报告,指出:混凝土(W/C=0.42~0.64)在飞机除冰液(主要成分为乙二醇)中经过50次冻融循环就出现冻融劣化、剥落现象.2007年加拿大Wijoyo^[16]采用ASTM C666方法,系统研究了引气混凝土在浓度较高分别为100%、92%和64%乙二醇和水中的抗冻性,发现较高浓度的飞机除冰液不会导致混凝土的劣化现象,但是当经历300次冻融循环时,混凝土在浓度为64%乙二醇中的相对动弹性模量值比在水中的低,若采用低浓度除冰

液,有可能得到与高浓度除冰液完全不同的冻融结果.我国民航与空军等单位在2000年~2003年的大量调查表明,我国东北、西北、华北等地区陆续出现了机场道面耐久性破坏.国内针对机场道面抗有机除冰液的研究主要局限于赵鸿铎等^[17]、赵霄龙等^[18-19]和曹文涛等^[20-21].但是上述国内外少量的研究不能充分解释混凝土在有机除冰液作用下的抗冻性规律和机理,因此本文通过开展普通水泥混凝土(Ordinary Poland Cement Concrete, OPC)在不同浓度飞机除冰液作用下的抗冻性试验和微观分析试验,来进一步补充和完善有机除冰液对混凝土的冻融损伤规律和机理,为提高机场道面混凝土抗冻性设计提供理论指导.

1 实验原料、配合比和实验方法

1.1 实验原料

水泥:P·II 52.5型硅酸盐水泥,由南京市江南小野田水泥厂生产,其化学成分见表1,基本物理力学性能见表2,其熟料组成及组分比例分别为:硅酸二钙(C₂S)为19.9%,硅酸三钙(C₃S)为55.5%,铝酸三钙(C₃A)为6.6%,铁铝酸四钙(C₄AF)为10.2%.砂:采用南京产的黄砂,含泥量1.0%,堆积密度1 615 kg/m³,表观密度2 500 kg/m³,细度模数为2.72,属于II区级配,中砂.石:采用南京六合产玄武岩碎石,含泥量0.3%,最大粒径10 mm,堆积密度1 435 kg/m³,表观密度2 820 kg/m³,针片状颗粒含量11.4%,压碎指标6%,基本属于5~10 mm连续级配.乙二醇:采用扬子石化-巴斯夫有限责任公司生产的商业乙二醇,其主要性能指标见表3.水:南京市用自来水.

1.2 混凝土配合比

根据 GJB 1578 — 92^[22] 和 AC 150/5370 — 10G^[23], 制备 4 组普通混凝土(OPC)试件, 且每组试件有平行试件 3 个, 分别放入 4 种冻融介质中. OPC 的具体配合比、坍落度和物理力学性能指标见表 4.

表 1 主要原料的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of main raw materials

| 化学成分 | 质量分数/% |
|--------------------------------|--------|
| SiO ₂ | 21.53 |
| Al ₂ O ₃ | 4.60 |
| CaO | 64.09 |
| MgO | 0.96 |
| SO ₃ | 2.09 |
| Fe ₂ O ₃ | 3.37 |
| MnO | 0.12 |
| K ₂ O | 0.62 |
| I.L | 1.84 |

表 2 水泥基本物理力学性能

Tab. 2 Basic physical and mechanical properties of cement

| 水泥种类 | 80 μm 余量 /% | 比表面 积/(m ² · kg ⁻¹) | 抗折强度 /MPa | | 抗压强度 /MPa | | 凝结时间/(h: min) | |
|-------------|-------------|--|-----------|------|-----------|------|---------------|------|
| | | | 3 d | 28 d | 3 d | 28 d | 最初 | 最终 |
| P · II 52.5 | 0.3 | 395 | 6.4 | 9.1 | 34.7 | 60.3 | 2:11 | 3:05 |

表 3 乙二醇的主要性能指标

Tab.3 Main performance indexes of ethylene glycol

| 乙二醇含量 /% | 二乙二醇 含量/% | 含水量 /% | 密度(20 °C) /(g · cm ⁻³) |
|----------|-----------|--------|------------------------------------|
| ≥99.80 | ≥0.10 | ≤0.10 | 1.112 8~1.113 8 |

表 4 OPC 配合比以及 28 d 强度

Tab. 4 OPC's mixture ratio and 28 d compressive strength

| 各混合料的质量/(kg · m ⁻³) | | | | 水灰比 | 28 d 抗压强度 /MPa | 含气量 /% | 坍落度 /mm |
|---------------------------------|-----|-----|-------|------|----------------|--------|---------|
| 水 | 水泥 | 细骨料 | 粗骨料 | | | | |
| 168 | 350 | 734 | 1 198 | 0.48 | 46.1 | 1.6 | 15 |

1.3 试件成型与养护

混凝土拌合物的试验执行 GB/T50080 — 2011 《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》. 试件成型后, 用薄膜覆盖放入标准养护室养护, 1~2 d 后拆模, 为了减少水泥硬化产生的收缩裂缝, 需再移入温度为(20±3) °C 的饱和石灰水中养护至 90 d. 根据 Wijoyo^[16] 提供的关于飞机除冰液的数据显示: 飞机除冰液中的主要成分是 EG 和水, 二者约占 99%, 具体见表 5. EG 是极性分子, 其羟基和水中的羟基之间能形成氢键, 极易溶于水^[24], 其分子结构见图 1^[25]. 因而本文可以采用化学分析纯 EG 来代替飞机除冰液对混凝土进行冻融实验, 且对实验结

果不会带来影响. 本文选用质量分数分别为 3.5% EG, 12.5% EG 和 25% EG 溶液以及水作为冻融介质, 其中水冻实验为对比实验, 不同质量分数 EG 的冰点数据如表 6 所示^[26-27].

表 5 除冰液和防冰液成份

Tab.5 De-icer and anti-icer composition breakdown

| 种类 | 乙二醇质量 分数/% | 水/% | 其余添加剂 质量分数/% |
|-------------------|------------|-----|--------------|
| De-icer Type I | 92 | 7.5 | 0.5 |
| Anti-icer Type IV | 64 | 35 | ≤1 |

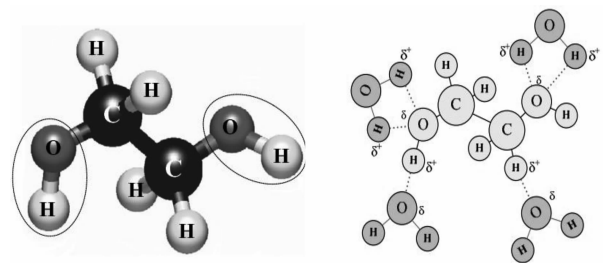


图 1 乙二醇中的羟基与水分子的羟基通过氢键结合示意图
Fig.1 Diagrammatic sketch of OH ructure in ethylene glycol absorbing with water molecule through H-bond

表 6 不同质量分数 EG 的冰点数据^[26]

Tab.6 The freezing point data of EG with different concentration^[26]

| EG 质量分数/% | 冰点/°C |
|--------------------|-------|
| 3.5 | -1.2 |
| 12.5 | -5.1 |
| 25 | -12.5 |
| 35 ^[27] | -19 |
| 42 | -26 |
| 50 | -37 |
| 59 | -50 |

1.4 实验内容和方法

1.4.1 混凝土快速冻融实验

本文采用相对动弹性模量指标反映混凝土内部结构的密实程度, 采用质量损失率指标计算混凝土表面的剥落量. EG 为有机物, 目前国内外没有关于以有机物为冻融介质的抗冻性试验规程, Wijoyo^[16] 采用 ASTM C666^[28] 方法, 按照水冻条件的快冻法进行 EG 作用下的冻融循环实验. 国内的 GB/T 50082 — 2009^[29] 参考 ASTM C666 编写, 因此本文也可根据 GB/T 50082 — 2009 中的快冻法进行冻融实验, 当试件质量损失率达到 5%, 或试件的超声波相对动弹性模量降低到 60% 时, 停止实验.

根据材料的动弹性模量和超声波声速具有的理论关系, GB/T 50082 — 2009 中的相对动弹性模

量 E_r 可以表示为:

$$E_r = \frac{E_n}{E_0} = \frac{V_n^2}{V_0^2} = \frac{t_0^2}{t_n^2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: E_r 为 n 次冻融循环后混凝土试件的相对动弹性模量, %; E_n , V_n 和 t_n 分别为混凝土试件 n 次冻融循环后的动弹性模量、声速和声时; E_0 , V_0 和 t_0 分别为混凝土试件在冻融循环前的初始动弹性模量、初始声速和声时。

根据 GB/T 50082—2009 快冻法, 质量损失率按式(2)计算。

$$\Delta W_n = \frac{G_0 - G_n}{G_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ΔW_n 为 n 次冻融循环后试件的质量损失, %; G_0 为冻融循环前试件的质量, g; G_n 为 n 次冻融循环后试件的质量, g。

1.4.2 微观结构分析实验

微观结构分析实验采用日本理学公司产 D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪分析试件的物相组成, 采用日本电子光学公司产 JSM-5610LV 低真空扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌, 采用英国牛津仪器公司产 INCA Energy X 射线能量色散谱仪(EDAX)进行微区元素分析。微观结构分析的取样位置来自于表面层 1~5 mm 深度内的混凝土砂浆。

2 结果与讨论

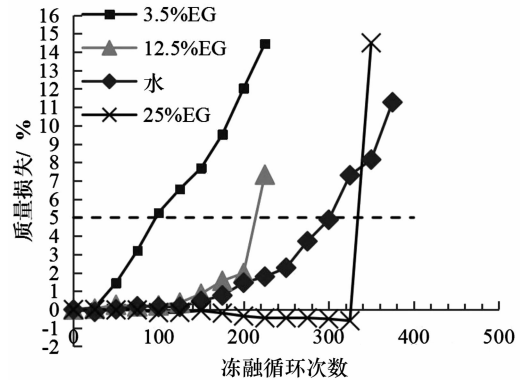
2.1 冻融过程中 OPC 质量损失和相对动弹性模量

图 2 为 OPC 在不同质量分数 EG 的冻融循环过程的质量损失以及相对动弹性模量变化。冻融介质对 OPC 的 ΔW_n 影响依次是: 3.5% EG > 2.5% EG > 水 > 25% EG; 冻融介质对 OPC 的 E_r 降低速度依次是: 水 > 3.5% EG > 12.5% EG > 25% EG。可见, EG 质量分数越高, ΔW_n 越小, E_r 降低速度越慢, 混凝土内部越密实。按照冻融损伤演化方程的方法^[30]进行计算试件的抗冻融循环次数, 以 ΔW_n 增加至 5% 和 E_r 下降至 60% 为破坏标准, OPC 在水, 3.5% EG, 12.5% EG 和 25% EG 中的冻融寿命依次为 150 次, 100 次, 180 次和 250 次。混凝土在 3.5% EG 中的冻融寿命低于水中的冻融寿命, 清水对 OPC 的冻融破坏介于 3.5% EG 和 12.5% EG 之间。

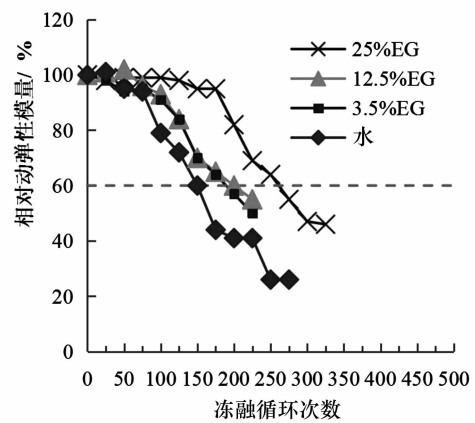
2.2 OPC 在不同介质冻融循环过程中冻融破坏形态

2.2.1 OPC 在水冻条件下的破坏形态分析

图 3 为 OPC 在不同介质冻融循环过程中冻融



(a) 质量损失



(b) 相对动弹性模量

图 2 OPC 在不同质量分数 EG 中冻融循环过程的质量损失以及相对动弹性模量的变化

Fig.2 Mass loss and relative dynamic elastic modulus of OPC in different media during the freeze-thaw cycles

破坏形态。由图 3 可见, OPC 在水中冻融出现表面砂浆逐层剥落、端头冻疏和内部开裂出现宏观裂纹的现象。在水中冻融 150 次时, OPC 表面砂浆剥落轻微, ΔW_n 仅为 0.46%; 表面没有出现砂浆剥落现象, 但是此时其 E_r 却降至 60%, 首先达到破坏标准, 可见此时 OPC 内部已出现大量冻融微裂纹。根据静水压理论^[7]和渗透压理论^[8], 冻融过程会产生静水压和渗透压。反复的冻融循环加剧了渗透压和静水压的作用, 当冻融产生的应力超过混凝土疲劳强度极限时, 混凝土内部会开裂, 形成微裂纹, 微裂纹积累进而导致贯穿性的宏观裂纹, 最终导致混凝土的开裂崩溃。水冻条件下, 混凝土的冻融破坏实际上是内部微裂纹的发展导致的。

2.2.2 OPC 在 EG 作用下的冻融破坏形态分析

由图 3 可知, 在质量分数较低的 3.5% EG 中冻融 300 次, OPC 的表面和端头的砂浆大量剥落, 粗

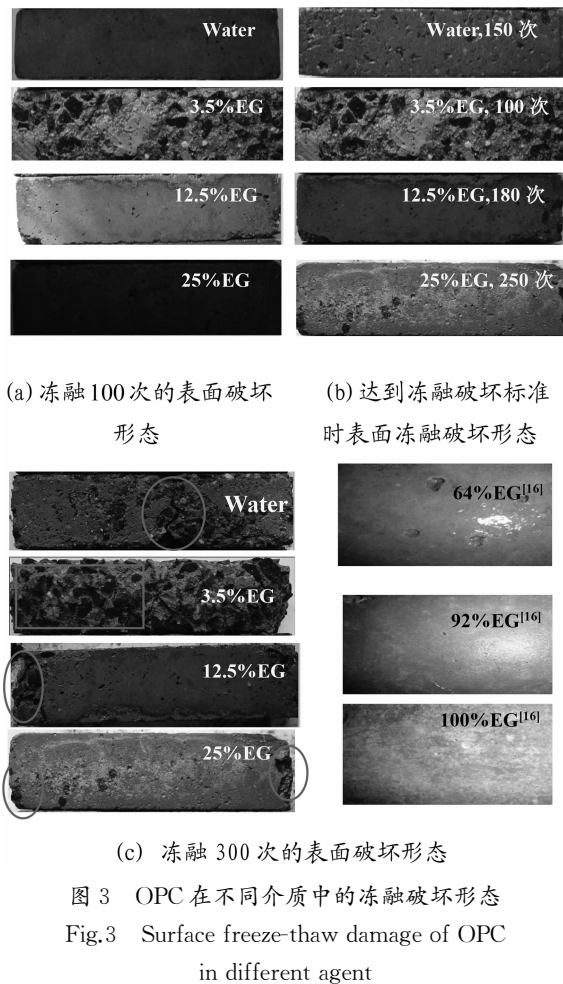


图 3 OPC 在不同介质中的冻融破坏形态
Fig.3 Surface freeze-thaw damage of OPC
in different agent

骨料明显外露,冻融破坏现象比在水冻条件下严重。在质量分数分别为 12.5% EG 和 25% EG 中冻融 300 次, OPC 边角和端头冻疏、砂浆剥落现象较明显,但是表面砂浆剥落现象不明显,冻融破坏现象比水中轻微,且随着质量分数的增加冻融破坏作用越小。Wijoyo^[16]根据 GTAA 飞机混凝土制备标准,选取 EG 代替飞机除冰液对普通混凝土进行抗冻性实验,同样发现:除冰液质量分数越高,对混凝土的冻融作用越轻微;当混凝土在质量分数大于 64% EG 中冻融 300 次后,混凝土表面和端头砂浆几乎没有明显的剥落现象,EG 质量分数越高混凝土表面越密实(图 3(c))。可见,低质量分数 EG 加剧 OPC 的冻融破坏,且冻融破坏现象比在水冻严重,高质量分数 EG 延缓 OPC 的冻融破坏,冻融破坏现象比水轻微。

OPC 在 3.5% EG 中的冻融循环 100 次,此时 E_r 仅降至为 91%,而 ΔW_n 却增加到 5.27%,质量损失首先达到标准,可见,低质量分数(3.5%)EG 对混凝土冻融破坏主要是由表面砂浆的逐层剥落导致的。在 12.5% EG 和 25% EG 中,随着冻融循环次数

的增加,混凝土的破坏形态是端头的严重冻疏、粗骨料裸露,而非表面的逐层剥落,见图 3(b)和图 3(c)。OPC 在 12.5% EG 中冻融循环 180 次,此时 E_r 降至 60%,但相对应的 ΔW_n 仅为 1.98%; OPC 在 25% EG 中冻融循环 250 次,此时 E_r 降至 60%, ΔW_n 仅为 -0.46% (负值表示质量增加);可见高质量分数(12.5%, 25%)EG 对混凝土破坏是由相对动弹性模量降低,内部出现微裂纹导致的,这与水冻破坏规律是一致的。这种破坏由内部出现微裂纹开始,微裂纹的出现加剧了溶液往内部渗透的速度,导致内部孔隙饱水度的增加和内部微裂纹的进一步扩展,一旦微裂纹发展成网络,就会导致混凝土的突然崩溃和破坏。由于试件的边角、端部受到二维、三维的应力叠加作用,因而内部微裂纹的发展首先从端部和角部开始。

混凝土在 EG 中的破坏不仅与溶液的结冰压有关,还与混凝土临界水饱和度和毛细管饱水度有关^[31-32]。OPC 在低质量分数 EG 冻融过程中,随着混凝土表面饱水度达到临界饱水度时,温度降到冰点以下,混凝土内部溶液会结冰膨胀,产生结冰压,导致 OPC 表层砂浆剥落,砂浆剥落后,溶液继续往内渗透,会造成新的剥落,因此低质量分数的 EG 对混凝土的破坏主要是表面砂浆的剥落破坏。伴随着 EG 质量分数的增加,溶液的冰点降低(见表 5),导致溶液的结冰压降低,孔隙的临界饱水度升高,这对于缓解混凝土表面的剥落现象,对混凝土的抗冻性是有利的;但是冰点的降低会导致混凝土内部的毛细管吸水度、吸水速率以及饱水度的增加,内部毛细孔溶液结冰产生的结冰膨胀压会增加,会造成混凝土由内向外的冻融破坏^[33],对混凝土的抗冻性是不利的。低质量分数的 3.5% EG 其冰点仅为 -1.2 °C (见表 6),冰点降低带来的结冰压增加的不利作用远大于其冰点降低产生的有利作用,因而 3.5% EG 对混凝土的冻融破坏比水严重。随着 EG 质量分数的增加,溶液冰点明显降低,这对混凝土抗冻产生的有利作用大于不利作用,因而高质量分数的飞机除冰液对混凝土的冻融破坏比水轻微,且随着质量分数的增加,冻融破坏作用逐渐减缓。

2.3 混凝土在 EG 中冻融破坏过程的 XRD 分析

图 4 为 OPC 分别在水、12.5% EG 和 25% EG 冻融循环作用下的 XRD 谱。由图 4 可知, OPC 在不同介质冻融作用下,物相成分中普遍存在 SiO_2 (特征峰 0.425 9 nm 等)、Microcline (斜微长石,特征峰 0.326 2 nm 等)、较多的 CaCO_3 (特征峰 0.249 4 nm

等)、少量 CH(特征峰 0.491 6 nm 等)和微量 Aft(特征峰 0.978 4 nm 等).其中, SiO_2 和 Microcline 来自于砂石, CH 和 Aft 来自于水泥水化产物.但是在水和不同质量分数的 EG 冻融过程中,混凝土的物相分析中发现了较多的 CaCO_3 , 众所周知,水泥的水化过程不生成 CaCO_3 , 那么物相分析中的 CaCO_3 应该来自于 CH 的碳化.由于 OPC 在饱和石灰水中养护 90 d, 在养护过程中内部孔隙充满了饱和的 CH, 当进行冻融实验、 ΔW_n 和 E_r 实验时, 空气和水中 CO_2 很容易与 CH 反应, 生成 CaCO_3 [34], 伴随着混合的微裂纹的发展, CO_2 进一步渗透到混凝土内部, 导致 CaCO_3 不断增加.赵霄龙等 [18] 通过实验发现, 喷洒乙二醇飞机除冰液的停机位表层混凝土附着针棒状、三维空间分布不规则的白色粉状晶体, 结合红外光谱和能谱分析得知该晶体主要是有机酸盐类和少量的钙矾石, 赵霄龙等认为有机酸盐晶体来自于飞机除冰液中的有机醇被氧化成羧酸后与混凝土中的氢氧化钙反应.但是在本文 XRD 实验中却没有发现有机酸盐类的晶体.这是因为实验室标准冻融实验属于快速冻融过程, 且在溶液中进行, 与空气中氧气几乎处于隔绝状态, 不存在 EG 氧化的条件, 因而在 XRD 试验中可能检测不到醋酸钙等醋酸盐.

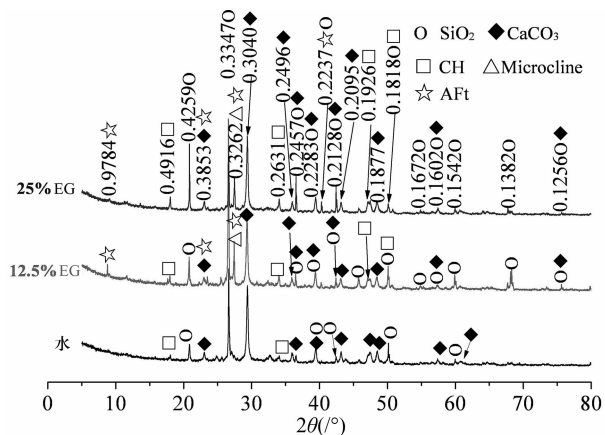


图4 OPC在EG和水中冻融后的XRD谱
Fig.4 XRD spectras of OPC in EG and water

2.4 混凝土在EG中冻融破坏过程的SEM-EDAX分析

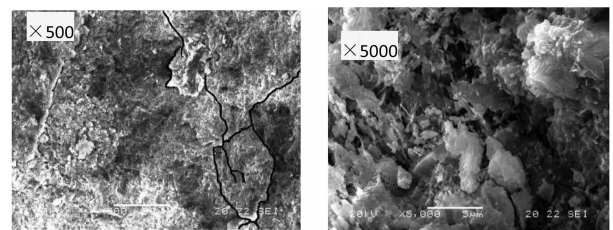
2.4.1 OPC在低质量分数3.5%EG中SEM-EDAX分析

图5(a)和图5(b)为OPC在3.5%EG中表面层的SEM形貌, 经历225次冻融循环后, OPC表层结构的C—S—H凝胶和六角板状CH晶体没有发生变化, 但在图5(a)中, 混凝土表层首先出现了微

裂纹.随着冻融循环次数的增加, 微裂纹进一步发展、连通成为网状, 导致表面砂浆剥落, 与此同时, 表面微裂纹也进一步发展形成深层微裂纹, 表层和深层裂纹的发展最终导致混凝土的冻融破坏, 见图3(c).因此OPC在3.5%EG破坏形态表现为外部剥落和内部开裂两种形式, 但主要以表面开裂为主, 而表层剥落破坏又加剧了内部开裂损伤.

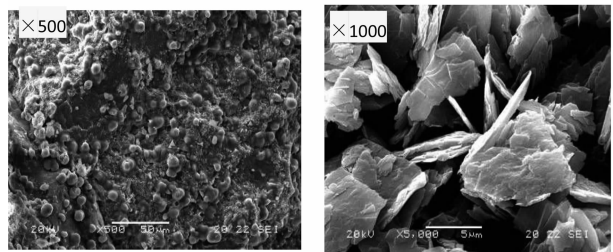
2.4.2 混凝土在较高质量分数(12.5%, 25%)EG中SEM-EDAX分析

图5(c)和图5(e)是OPC在12.5%EG中冻融225次时表层混凝土的SEM形貌.在图5(d)中, 六



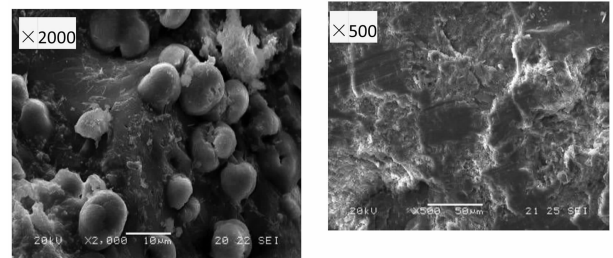
(a) 3.5%EG, 冻融225次

(c) 3.5%EG, 冻融225次



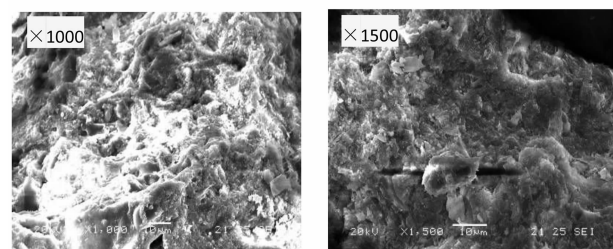
(b) 12.5%EG, 冻融225次

(d) 12.5%EG, 冻融225次



(e) 12.5%EG, 冻融225次

(f) 25%EG, 冻融350次



(g) 25%EG, 冻融350次

(h) 25%EG, 冻融350次

图5 OPC在EG中冻融后表面层的SEM形貌
Fig.5 SEM morphology of OPC's surface layer after freezing and thawing in EG

方板状的 CH 晶体相互交错,内部存在大量孔隙,晶体间最大的间距接近 $6\ \mu\text{m}$ 。由图 5(d)和放大 2 000 倍的图 5(e)可见,混凝土基体上附着较多的球状晶体。经过 X 射线能谱分析(EDAX 谱)(见图 6),该球状颗粒晶体主要由钙、碳和氧元素组成,属于 CH 的碳化产物 CaCO_3 ,这与图 4 的 XRD 谱分析相一致。图 5(f),(g)和(h)为 OPC 在 25%EG 中冻融 350 次表层混凝土的 SEM 形貌。OPC 冻融 350 次后,混凝土中孔隙较少,板状的 CH 晶体被 C-S-H 凝胶紧密地包裹着,表层混凝土结构仍然非常致密,没有出现微裂纹。对比 OPC 在低质量分数 OPC 的微观形貌(图 5(a)~图 5(e)),可见,EG 质量分数越高,其对混凝土的冻融破坏越轻微。高质量分数 EG 对混凝土的冻融破坏不是由表面微裂纹、砂浆剥落引起。结合图 2(b)中 OPC 在 25%EG 中相对动弹性模量和其在图 3(c)冻融破坏形态的表现,进一步验证高质量分数 EG 对混凝土的破坏是内部出现微裂纹导致的。

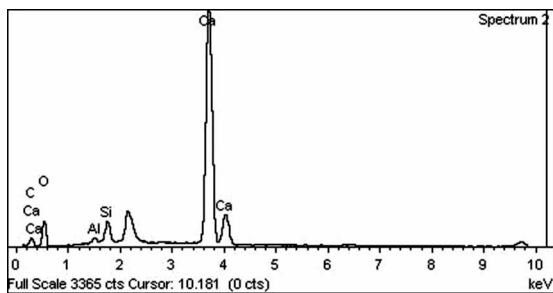


图 6 OPC 在 12.5%EG 中冻融的基体表面球状颗粒的 EDAX 谱

Fig.6 EDAX spectra of spherical particles on OPC when subjected to 12.5%EG

3 结 论

1)在低质量分数(3.5%)EG 中,混凝土的质量损失首先达到破坏标准,其对混凝土破坏主要是表面砂浆的逐层剥落和严重的内部开裂。在 12.5%EG 和 25%EG 中,混凝土的相对动弹性模量首先达到破坏标准,其对混凝土的破坏主要是端头的严重冻疏、粗骨料裸露,而非表面的逐层剥落。

2)EG 为有机物,对 OPC 无化学腐蚀作用。OPC 在不同质量分数的 EG 溶液中冻融,其 XRD 谱和水冻下的相似,并无膨胀性的水化产物形成,C-S-H 凝胶与 CH 晶体未发生变化,其破坏仍以冻融作用的结冰压为主。

3)EG 溶液质量分数升高,其冰点降低,结冰压

减低,缓解混凝土表面的冻融剥落现象。但是质量分数的升高会增加混凝土内部的毛细管吸水度、毛细管吸水速度和内部饱水度,导致混凝土内部产生微裂纹,对混凝土抗冻不利。利弊作用相互叠加,实验证明 3.5%EG 对混凝土的冻融最严重。3.5%EG 作用下的混凝土抗冻剥蚀性比水严重,12.5%EG 和 25%EG 对混凝土的冻融破坏比水轻微。

4)提高飞机除冰液质量分数对混凝土抗冻融剥落是有利的,因此飞机除冰推荐采用高质量分数飞机除冰液。

参考文献

- [1] Environmental Protection Agency Office of Water. Environmental impact and benefit assessment for the final effluent limitation guidelines and standards for the airport deicing category[R]. Washington DC: Environmental Protection Agency (EPA), 2012; EPA-821-R-12-003.
- [2] Environmental Protection Agency Office of Water. Technical development document for the final effluent limitations guidelines and new source performance standards for the airport deicing category[R]. Washington DC: Environmental Protection Agency (EPA), 2012; EPA-821-R-12-005.
- [3] Environmental Protection Agency Office of Water. The environmental impacts of airport deicing-water quality[R]. Washington DC: Environmental Protection Agency (EPA), 2010; EPA-821-R-10-003.
- [4] Environmental Protection Agency (EPA). Airport deicing effluent guidelines[EB/OL]. <https://www.epa.gov/eg/airport-deicing-effluent-guidelines>, 2012-04-21/2016-12-05.
- [5] SHI X. Impact of airport pavement deicing products on aircraft and airfield infrastructure [M]. Washington DC: Transportation Research Board, 2008; 35-59.
- [6] DEREK R G. Environmental impact of aircraft deicing[C] // 27th International Air Transport Conference. Orlando: American Society of Civil Engineers, 2002; 1-10.
- [7] POWERS T C. A working hypothesis for further studies of frost resistance [J]. Journal of the American Concrete Institute, 1945, 16(4): 245-272.
- [8] POWERS T C, HELMUTH R A. Theory of volume change in hardened Portland cement pastes during freezing[J]. Highway Research Board, 1953, 32: 285-297.
- [9] FAGERLUND G. The significance of critical degree of saturation at freezing of pore and brittle materials[C] // Conference on Durability of Concrete. Ontario: American Concrete Institute, 1975; 13-65.
- [10] LIU L, YE G, SCHLANGEN E, et al. Modeling of the internal damage of saturated cement paste due to ice crystallization pressure during freezing[J]. Cement & Concrete Composites, 2011, 33(5): 562-571.
- [11] LIU L, SHEN D J, CHEN H S, et al. Analysis of damage development in cement paste due to ice nucleation at different temperatures[J]. Cement & Concrete Composites, 2014, 53: 1-9.
- [12] LIU L, WU S X, CHEN H S, et al. Numerical investigation of

- the effects of freezing on micro-internal damage and macro-mechanical properties of cement pastes [J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2014, 106/107: 141–152.
- [13] VALENZA J J, SCHERER G W. A review of salt scaling II: mechanisms[J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(7): 1022–1034.
- [14] VAN DAM T J. Design and construction of concrete pavement for aircraft de-icing facilities[R]. Skokie: Innovative Pavement Research Foundation, 2006: IPRF-01-G-002-03-3.
- [15] LANCASTER I E. Assessment of alternative deicing chemicals to rock salt[R]. Crowthorne, Berkshire, UK: Transportation Research Laboratory, 1993.
- [16] WIJOYO I A. The durability of airfield concrete exposed to aircraft deicers[D]. Waterloo: Mechanical College, University of Waterloo, 2007: 50–100.
- [17] 赵鸿铎, 姚祖康, 张长安, 等. 飞机除冰液对停机坪水泥混凝土的影响[J]. *交通运输工程学报*, 2004, 4(2): 1–5.
ZHAO Hongduo, YAO Zukang, ZHANG Changan, *et al.* Influence of aircraft deicer on apron cement concrete [J]. *Journal of Traffic and Transportation Engineering*, 2004, 4(2): 1–5. (In Chinese)
- [18] 赵霄龙, 巴恒静. 寒冷地区机场道面混凝土破坏机理研究[J]. *哈尔滨建筑大学学报*, 2002, 35(5): 81–83.
ZHAO Xiaolong, BA Hengjing. Damage mechanism of runway concrete in cold region [J]. *Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture*, 2002, 35(5): 81–83. (In Chinese)
- [19] 赵霄龙, 申臣良, 邓红卫, 等. 寒冷地区机场道面高耐久性混凝土的研究及应用[J]. *混凝土*, 2001(4): 49–51.
ZHAO Xiaolong, SHEN Chenliang, DENG Hongwei, *et al.* Research on high durability concrete of runway in cold region [J]. *Concrete*, 2001(4): 49–51. (In Chinese)
- [20] 曹文涛. 混凝土在飞机除冰液中的抗冻性[D]. 南京: 南京航空航天大学航空宇航学院, 2009: 10–38.
CAO Wentao. Frost resistance of concrete in aircraft deicing fluid [D]. Nanjing: College of Aeronautics and Astronautics, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2009: 10–38. (In Chinese)
- [21] 李创. 混凝土在机场除冰液作用下冻融破坏的微观结构机理研究性[D]. 南京: 南京航空航天大学航空宇航学院, 2011: 30–60.
LI Chuang. Research on the mechanism of freezing and thawing damage of concrete under the action of airport deicing [D]. Nanjing: College of Aeronautics and Astronautics, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2011: 30–60. (In Chinese)
- [22] GJB 1578–92 机场道面水泥混凝土配合比设计技术标准[S]. 北京: 中国人民解放军总后勤部, 1992: 112–125.
GJB 1578–92 Design technical standard of cement concrete mix ratio[S]. Beijing: Chinese People's Liberation Army General Logistics Department, 1992: 112–125. (In Chinese)
- [23] AC 150/5370–10G Standards for specifying construction of airports document information[S]. United States: Federal Aviation Administration, 2011: 51–302.
- [24] 于凡. HDW-83型水-乙二醇难燃液液压[J]. *湖南大学学报: 自然科学版*, 1989, 16(2): 110.
YU Fan. Type of HDW-83 water glycol hydraulic fluid [J]. *Journal of Hunan University: Natural Sciences*, 1989, 16(2): 110. (In Chinese)
- [25] KAO M J, TIEN D C, JWO C S, *et al.* The study of hydrophilic characteristics of ethylene glycol [C]//7th International Symposium on Measurement Technology and Intelligent Instruments. Taiwan: Institute of Physics Publishing, 2005: 442–445.
- [26] ASHRAE. ASHRAE handbook series[M]. New York: Commercial Resources, 2005: 1–21.
- [27] CORDRAYD R, KAPLAN L R, WOYCIESJES P M, *et al.* Solid-liquid phase diagram for ethylene glycol + water [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 117(1): 146–152.
- [28] ASTM C666/C666M-15 Standard test method for resistance of concrete to rapid freezing and thawing[S]. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials International, 2008: 1–6.
- [29] GB/T 50082–2009 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法[S]. 北京: 中国建筑科学研究院, 2010: 6–14.
GB/T 50082–2009 Test method for long-term performance and durability of ordinary concrete[S]. Beijing: China Building Science Research Institute, 2010: 6–14. (In Chinese)
- [30] 余红发, 孙伟, 张云升, 等. 在冻融或腐蚀环境下混凝土使用寿命预测方法 I: 损伤演化方程与损伤失效模式[J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(S1): 128–135.
YU Hongfa, SUN Wei, ZHANG Yunsheng, *et al.* Service life prediction method of concrete subjected to freezing-thawing cycles and/or chemical attack I: damage development equation and degradation mode [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, 36(S1): 128–135. (In Chinese)
- [31] 杨全兵. 混凝土盐冻破坏机理(II): 冻融饱和度与结冰压[J]. *建筑材料学报*, 2012, 15(6): 741–746.
YANG Qunbing. On of mechanisms on the deicer-frost scaling of concrete (II): degree of saturation and ice-formation pressure during freezing-thawing cycles [J]. *Journal of Building Materials*, 2012, 15(6): 741–746. (In Chinese)
- [32] 杨全兵. 混凝土盐冻破坏机理(I): 毛细管饱和度与结冰压[J]. *建筑材料学报*, 2007, 10(5): 522–527.
YANG Qunbing. Mechanisms of deicer-frost scaling of concrete (I): capillary-uptake degree of saturation and ice-formation pressure [J]. *Journal of Building Materials*, 2007, 10(5): 522–527. (In Chinese)
- [33] WEST J. Durability design of new concrete infrastructure[D]. Waterloo: University of Waterloo, 2005: 30–105.
- [34] 梁岩, 陈淮, 罗小勇. 一般大气环境下钢筋混凝土构件抗震性能时变特征[J]. *湖南大学学报: 自然科学版*, 2016, 43(3): 104–112.
LIANG Yan, CHEN Huai, LUO Xiaoyong. Time-dependent seismic performance of reinforced concrete member under common atmosphere environment [J]. *Journal of Hunan University: Natural Sciences*, 2016, 43(3): 104–112. (In Chinese)